Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Beständigkeit von optisch-aktiven und inaktiven Aminammoniumbasen

*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathem.-naturwiss. Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu

Göttingen.

Vorgelegt von

Hans Uthe

aus Essen (Ruhr)

Göttingen 1924

Druck von Fredebeul & Koenen * Essen (Ruhr)

Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Beständigkeit von optisch-aktiven und inaktiven Aminammoniumbasen

*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathem.-naturwiss. Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu

Göttingen.

Vorgelegt von

Hans Uthe

aus Essen (Ruhr)

Göttingen 1924

Druck von Fredebeul & Koenen * Essen (Ruhr)

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1922 bis zum September 1924 im chemischen Institut der forstlichen Hochschule zu Hann.-Münden auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Wedekind angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E. Wedekind bin ich für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und für die wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1924

Referent: Herr Professor Dr. Windaus

Inhaltsübersicht

A. Einleitung. Seite

Optisch-aktive Ammoniumverbindungen, Gesetzmäßigkeiten ihrer Racemisation, Aminammoniumverbindungen 7

B. Untersuchung über die Beeinflussung der Beständigkeit des Aminammoniumnitrates durch gewisse Zusatzsalze und ihre Ursache.

I. Art der mit dem Nitrat in Reaktion gebrachten Verbindungen:

1. Beständige quartäre Ammoniumsalze 10
2. Beständige primäre, sekundäre und tertiäre Ammoniumsalze 16
3. a) Zerfallende quartäre Ammoniumsalze 19
   b) Ergänzungsversuche mit Spaltungsprodukten als Zusätze 25
4. Aliphatische Amine 28
5. Aromatische Amine 30

II. Untersuchungen über Solvatbildungen:

1. in Anilin 34
2. in Chloroform 36

III. Einfluß des Lösungsmittels:

1. auf die spezifische Drehung 37
2. auf die Leitfähigkeit 38

C. Zusammenfassung 39

D. Präparativer Teil 41

Einleitung

Optisch-aktive, quartäre Ammoniumsalze verlieren hauptsächlich in chloroformischer Lösung allmählich ihre Aktivität. Wie E. Wedekind und F. Paschke zeigten, beruht diese Racemisation auf dem Zerfall der Ammoniumsalze in tertiäre Base und Halogenalkyl. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges hängt von verschiedenen Faktoren ab.

Bei der Variation der Anionen zeigt sich, daß sich nur die Halogenide racemisieren, und zwar steigt die Geschwindigkeit dieses Vorganges in der Reihenfolge: Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid. Die Geschwindigkeit der Racemisation des Fluorides ist noch so gering, daß es praktisch als optisch beständig gelten kann. Vollkommen beständig sind die Salze der sauerstoffhaltigen Säuren, wie zum Beispiel die Nitrate, Perchlorate und Sulfate.

Vorbedingung für die Racemisation ist bei der Zusammensetzung des Kations die Anwesenheit eines aromatischen und eines ungesättigten Radikals, wie Benzyl oder Allyl. Außerdem ist für die Geschwindigkeit dieser Reaktion die Größe der anderen Radikale maßgebend.

Temperaturerhöhung beeinflußt die Racemisation außerordentlich stark; so ist bei einer Temperaturerhöhung um 10 Grad eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstante um das vier- bis fünffache beobachtet worden.

Die Racemisation, die man auf eine thermische Dissoziation zurückzuführen hat, wird durch Lösungsmittel, wie Chloroform, Bromoform, Benzol und Schwefelkohlenstoff herbeigeführt, während in Alkohol, Aceton, Wasser usw. die Ammoniumsalze beständig sind.

Dies läßt sich damit erklären[1], daß die Salze in letzteren Medien sehr stark elektrolytisch dissoziiert sind, wodurch ein Zerfall in tertiäre Base und Halogenalkyl verhindert wird. Daher kann man die Lösungsmittel, bezogen auf ihren Einfluß auf die Beständigkeit der Ammoniumsalze, in zwei Gruppen einteilen, die sich durch die Größe ihrer Dielektrizitätskonstanten unterscheiden.

Den Racemisationsvorgang hat man als chemischen Zerfallsprozeß noch auf verschiedenen anderen Wegen verfolgen können. So zeigten E. Wedekind und F. Paschke[2] die Übereinstimmung der aus dem Verlauf der Inaktivierung durch optische Beobachtung gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten mit denen auf kryoskopischem Wege und denen durch Verteilungsver-

[1] E. Wedekind u. Paschke, B. 44, 1407, (1911).
[2] Ders. u. Woldemar Mayer, B. 42, 2659 (1909).

suche der Salze in Chloroform und Wasser erhaltenen Konstanten[1-2].

In den meisten Fällen zeigt diese Konstante gegen Ende der Reaktion ein langsames Ansteigen, dessen Grund in dem Vorhandensein von Doppelmolen zu suchen ist, da die Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege in Bromoform für Ammoniumsalze fast stets mindestens das doppelte Molekulargewicht ergaben[3].

Man hat sich den Mechanismus der Reaktion etwa so vorzustellen:

$$\text{a}-\ (R_1R_2R_3R_4N \cdot Hlg)_2 \rightleftarrows 2\ R_1R_2R_3R_4 \cdot N \cdot Hlg$$

$$2\ R_1R_2R_3N + 2\ R_4 \cdot Hlg \qquad 2\ R_1R_2R_3R_4N^+ + 2\ Hlg^-$$

$$2\ \text{i}-\ R_1R_2R_3R_4N \cdot Hlg + \text{i}-\ (R_1R_2R_3R_4N \cdot Hlg)_2$$

Im Laufe der Reaktion müssen zunächst die Doppelmole in die einfachen Moleküle zerfallen, die alleine für die Zersetzung in Frage kommen. Dadurch ist die Konzentration der zerfallenen Moleküle nicht konstant, sondern hängt von dem Dissoziationsgrad der assoziierten Moleküle ab.

Übereinstimmend mit der dynamischen Auffassung des Gleichgewichts ist die Racemisation eine zu Ende gehende Reaktion; die aktiven Salze verlieren unter Zerfall vollkommen ihre Drehung. Nach erfolgter, vollkommener Inaktivierung stehen die Zerfallsprodukte im Gleichgewicht mit inaktivem Salz, wie z. B. aus den kryoskopischen Messungen hervorgeht.

Die Geschwindigkeit der Racemisation läßt sich willkürlich beeinflussen durch Zusatz von nicht zerfallenden, inaktiven Ammoniumsalzen z. B. der entsprechenden Nitrate, Perchlorate oder Sulfate. Paschke[4] führte bei den ersten Beobachtungen die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit darauf zurück, daß der Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle entsprechend zurückgedrängt, und dadurch die Racemisation verlangsamt wird; ungefähr in ähnlicher Weise, wie die Stärke einer schwachen Säure durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Anion vermindert wird. Aus Versuchen von P. Dauge[5] geht hervor, daß es sich in diesem Falle um eine doppelte Umsetzung handelt, im Sinne:

$$\text{a}-\ Hlg + \text{i}-\ Nitrat \rightleftarrows \text{a}-\ Nitrat + \text{i}-\ Hgl,$$

was auch daraus ersichtlich ist, daß die Drehungsabnahme nach einiger Zeit bei einem bestimmten Drehwert Halt macht, die dem durch Gleichgewicht gebildeten, aktiven Nitrat entspricht. Durch

[1] Ders. u. Paschke, Zt. f. phys. Ch. 73, 127 (1910).
[2] Paschke, Inaug. Dissert., Tübingen (1909).
[3] Dies., B. 44, 3073, (1911); B. 45, 1449, (1912); P. Walden, Molekulargröße von Elektrolyten, S. 210.
[4] E. Wedekind u. Paschke, Zt. f. phys. Ch. 82, 318 (1912).
[5] Dies. Z t. f. phys. Ch. 73, 124 (1910).

Erhöhung der Konzentration des zugesetzten, inaktiven Nitrats wird die Geschwindigkeit weiter herabgesetzt und der verbleibende, aktive Rest entsprechend erhöht, wie es das Massenwirkungsgesetz erfordert. Daß in diesen Fällen tatsächlich eine doppelte Umsetzung die Ursache der Racemisation ist, geht daraus hervor, daß ein Verlust der Aktivität auch bei den beständigen, optisch aktiven Salzen, z. B. bei den Nitraten eintritt, wenn man ihren Lösungen inaktive Ammoniumhaloidsalze hinzugibt[1]. Auch hier gehorcht die Umsetzungsgeschwindigkeit dem Massenwirkungsgesetz. Es besteht in diesen Fällen das analoge Gleichgewicht:

$$a- \text{ Nitrat} + i- \text{ Jodid} \rightleftarrows a- \text{ Jodid} + i- \text{ Nitrat},$$

worin nur das aktive Jodid zerfällt. Einfache Halogenalkyle wie Aethyljodid, Allyljodid, Benzylbromid usw. rufen diese Wirkung nicht hervor[2]; das Halogenatom muß also stets in ionisierbarer Form vorhanden sein, damit die Umsetzung und damit die Drehungsabnahme eintreten kann.

Bemerkenswert ist noch, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Racemisation bei doppelter Umsetzung, wie z. B. in den genannten beiden letzten Fällen gegen Ende der Reaktion stets kleiner werden, während die Konstanten der Racemisation der reinen Halogenide, wie erwähnt, meist einen steigenden Gang zeigen.

Nun liegt in den von W o. M a y e r[3] dargestellten Aminammoniumsalzen ein neuer Typus von asymetrischen Ammoniumverbindungen vor, der wohl geeignet ist, oben geschilderte Gesetzmäßigkeiten auf ihre Richtigkeit und die Grenzen ihrer Gültigkeit zu prüfen. Es handelt sich um Verbindungen mit zwei räumlich durch verschiedene Methylengruppen getrennten Stickstoff-Atomen, von denen das eine quartär, das andere tertiär ist; etwa in dieser Art:

$$R_1 \cdot R_2 \cdot N \cdot (CH_2)_x \cdot N \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot \text{Hlg}.$$

Die Prüfung der Beständigkeit der Aminammoniumsalze wurde mit dem Methyl-phenyl-benzyl-(methyl-phenyl-amino-äthylen) ammoniumbromid ausgeführt:

$$(CH_2) \cdot (C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot (CH_3) \cdot (C_6H_5) \cdot (C_7H_7) \cdot Br.$$

In chloroformischer Lösung racemisiert sich dieses Salz, wie vorauszusehen war. Es konnte auch festgestellt werden, daß Drehungsabnahme und Zerfall wie bei den einfachen, quartären Ammoniumsalzen parallel gehen. Der Zerfall wurde sowohl durch optische Messungen als auch durch Beobachtung der Leitfähigkeitsabnahme verfolgt; denn mit fortschreitender Zersetzung muß auch der dissoziierte Anteil zurückgehen, da man sich folgendes zusammengesetzte Gleichgewicht vorzustellen hat:

[1] E. W e d e k i n d, Vortrag vor der Faraday Society (1914), über: The Rotatory Power of Asymmetric Nitrogen Compounds as an Aid to the Regognition of Chemical Changes in Electrolytes in Non-ionizing Solvents.
[2] E. W e d e k i n d, Vortrag in Heidelberg, Chem. Ztg. 62, 296 (1919).
[3] W e d e k i n d u. M a y e r, B. 42, 308 (1909); M a y e r, Inaug. Dissert. Tübingen (1910).

$$(R)_2 \cdot N \cdot - \cdot N \cdot (R)_3 \cdot J \rightleftarrows (R)_2 \cdot N \cdot - \cdot N\,(R)_3^{+} + J^{-}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$(R)_2 \cdot N \cdot - \cdot N \cdot (R)_2 + R \cdot J$$

Daß der Zerfall in angegebener Weise verläuft, konnte ich noch chemisch nachweisen, indem ich die entstehende ditertiäre Base in Form ihres Pikrat identifizierte[1].

Im Gegensatz zu den einfachen Ammoniumverbindungen erleidet dieses Aminammoniumbromid auch in Alkohol Racemisation. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Vorganges zeigt meist keinen oder einen fallenden Gang; in chloroformischer Lösung findet sich wieder ein steigender Gang.

Eigentümlich ist noch das Verhalten der Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung, die normal abnimmt, dann einige Zeit bei einem Minimum konstant bleibt, um schließlich bei langsamer Zunahme den Anfangswert fast wieder zu erreichen.

Es sollte meine Aufgabe sein, den Grad der Beständigkeit dieser Aminammoniumverbindungen zu untersuchen, und wieweit sich die Regeln über die Racemisation und den Zerfall in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln auf sie anwenden lassen. Wie E. Wedekind und F. Paschke (loc. cit.) ging ich von dem entsprechenden Nitrat aus u. stellte die Bedingungen seiner Beständigkeit fest, indem ich die verschiedensten Verbindungen mit ihm in Reaktion brachte u. sein Verhalten durch Beobachten der Drehung und der Leitfähigkeit bestimmte.

Das Methyl-phenyl-benzyl-(methyl-phenyl-amino-äthylen)-ammoniumnitrat — es möge der Kürze halber im Folgenden als Aminammoniumnitrat, entsprechend auch die anderen Salze, bezeichnet werden — wurde nach dem von Wo. Mayer beschriebenen Verfahren dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, dagegen auffälligerweise nur sehr schwer in heißem Wasser. Die Beständigkeit dieses Nitrates ist im Vergleich zu derjenigen der Halogensalze zwar eine weitgehende, erreicht aber nicht denselben Grad, wie die Nitrate in der einfachen Ammoniumreihe, womit übereinstimmt, daß auch die Aminammonium bromide und -jodide zersetzlicher sind, als die einfachen Ammoniumhaloide. Aus der Abnahme der Drehung berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls nach der Formel $K = {}^1/t \cdot \log {}^{\alpha 1}/_{\alpha 2}$.

bei 25° zu $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ im Mittel,
bei 35° zu $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ im Mittel.

[1] Die längere Zeit erhitzte, chloroformische Lösung des Bromids wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, daraus mit Alkali die Base freigemacht und mit Äther ausgezogen. Die vom Äther abgedunstete Base ließ sich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure als Salz vom Schmelzpunkt 177—179° erhalten. Fröhlich gibt F. P. 180° an. B. 40, 763 (1907.)

Bei 25° zeigt diese Konstante keinen Gang, während sie bei 35° einen deutlich steigenden Gang annimmt. Nach Paschke kann die Ursache in den in Chloroform vorhandenen assoziierten Molekülen zu suchen sein.

Bei der Auswahl der Elektrolyte, deren Einfluß auf dieses Aminammoniumnitrat untersucht werden sollte, kamen in Analogie mit früheren Versuchen in erster Linie quartäre Ammoniumsalze in Frage. Das dem aktiven Nitrat entsprechende, zersetzliche Haloidsalz, dessen Racemisationsgeschwindigkeit und chemisches Verhalten schon von W o. Mayer genügend untersucht war, kam für diesen Fall in erster Linie in Betracht. Aber es zeigte sich, daß die Reaktion mit dem Nitrat derart verwickelt ist, daß ich bei der Beschreibung der Versuche zunächst bei den einfachen, nicht zerfallenden Ammoniumsalzen beginnen möchte, bei denen die Verhältnisse bedeutend einfacher liegen.

Den chloroformischen Lösungen des aktiven Nitrats wurden in verschiedenen Versuchsreihen wechselnde Mengen von Tetraäthylammoniumbromid zugefügt. Diese Lösungen wurden auf die zeitliche Änderung ihrer Drehung hin untersucht. Parallel gingen Messungen über eventuelle Leitfähigkeitsänderungen.

1 Mol aktives Nitrat + Tetraäthylammoniumbromid.

1.) 1 Mol			2.) 2 Mol			3.) 3 Mol		
t	α	K	t	α	K	t	α	K
0	1,05		0	1,18		0	1,76	
60	0,98	0,00115	50	1,00	0,00128	80	1,40	0,00120
100	82	110	100	0,86	130	110	1,29	122
140	75	106	190	67	127	215	0,97	120
280	54	105	283	50	131	365	65	119
360	46	095	300	47	132	485	50	113
460	41	088	360	40	128	550	44	109
520	35	090	500	25	134	1320	07	105
720	27	081		0,00		1505	03	116
1320	11	074					0,00	
	0,00							

Die Geschwindigkeitskonstanten des ersten Versuchs mit einem Mol Tetraäthylammoniumbromid als Zusatz zeigen eine schlechte Übereinstimmung, so daß man annehmen muß, daß andere Reaktionen sich allmählich einstellen, welche die monomolekulare der Racemisation behindern, wodurch die Konstante einen fallenden Gang im Laufe der Reaktion erhält. Es ist das umgekehrte Bild wie bei der Racemisation der aktiven Haloidverbindungen, wo in vielen

Fällen ein steigender Gang der Konstanten gefunden wurde, der mit der Anwesenheit der Doppelmole erklärt ist. Bei größeren Konzentrationen des Zusatzsalzes wird die Geschwindigkeit der Reaktion groß genug, und die hindernde Wirkung der angenommenen, sekundären Reaktionen kommt in den Konstanten nicht mehr in dem Maße zum Ausdruck.

Einen wesentlich besseren Einblick gewinnt man, wenn man sich der graphischen Darstellung bedient, die den wahren Verlauf der Racemisation veranschaulicht. Man erkennt dann, daß die Konstanten nicht geeignet sind, ein genaues Bild von dem chemischen Vorgang zu geben, denn die durchschnittliche Konstante des dritten Versuchs ist sogar kleiner als die des zweiten, während aus der Steigung der Kurven eindeutig hervorgeht, daß die Geschwindigkeit der Inaktivierung mit der Konzentration ganz erheblich wächst, was nach dem Massen-

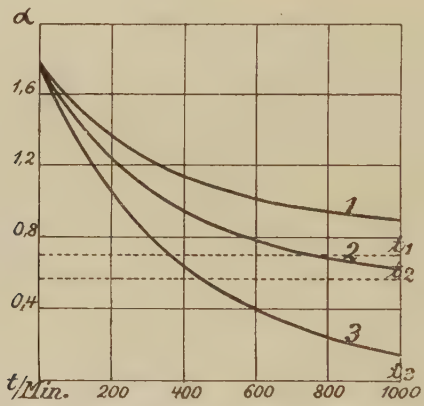

Fig. 1. Einfluß der Konzentration des Tetraäthylammoniumbromides auf die Racemisationsgeschwindigkeit

wirkungsgesetz auch zu erwarten ist. Diese Ungenauigkeit der Konstanten rührt daher, daß es unmöglich ist, die Anfangswerte der Drehung genügend genau zu bestimmen, da nach dem Auflösen der Salze stets eine gewisse Zeit verstreicht, bis die Lösung klar genug ist, um die erste Ablesung machen zu können. In dieser Zeit, die sich auch durch vollkommen gleichartiges Arbeiten nicht genau regulieren läßt, hat die Reaktion aber schon begonnen, wodurch der für die Geschwindigkeitskonstante maßgebende erste Wert stets variiert. Um die Steigung der Kurven besser vergleichen zu können, sind die drei Anfangswerte auf denselben Wert von α transformiert. Die zu den Kurven gehörigen Zeitachsen sind als t_1 und t_2 mit eingezeichnet. (Fig. 1.)

Wie erwähnt, wurden auch die Leitfähigkeiten der Lösungen beobachtet. Da die Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Apparate nicht ausreichte, um spezifische Leitfähigkeiten von der Größenordnung des Chloroforms genau zu bestimmen, begnügte ich mich damit, die Stromstärke mit einem Präzisions-Milliampèremeter zu messen. Falls die Racemisation nach doppelter Umsetzung mit dem Tetraäthylammoniumbromid durch Zerfall des entstandenen aktiven Aminammoniumbromides zustande kommt, muße auch eine Änderung der Jonenkonzentration in der bereits oben angedeuteten Weise erfolgen, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist:

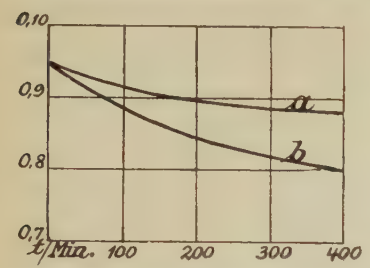

Fig. 2.
Leitfähigkeitsabnahme (a) und Drehungsabnahme (b) des Aminammoniumnitrats mit geringem Zusatz von Tertaäthylammoniumbromid

a) doppelter Umsatz:

$$(R_1)\cdot(R_2)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(R_1)\cdot(R_2)\cdot(R_3)NO_3 + (C_2H_5)_4\cdot N\cdot Br \rightarrow (R_1)\cdot(R_2)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(R_1)\cdot(R_2)\cdot(R_3)\ Br + (C_2\ H_5)_4 N\cdot NO_3$$

b) Zerfall:

$$(R_1)\ (R_2)\ N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\ (R_1)\cdot(R_2) + R_3\cdot Br$$

Die Leitfähigkeit, die in Gleichung a noch konstant sein kann, muß in Gleichung b abnehmen, da Jonen aus der Lösung verschwinden. Die Drehungsabnahme setzt aber augenblicklich nach dem Lösen der Stoffe ein; daher muß man annehmen, daß die Reaktionen zeitlich nebeneinander verlaufen, das heißt, in der Leitfähigkeitsmessung müssen beide Reaktionen zum Ausdruck kommen. Dennoch trat in keinem der drei Versuche irgend eine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit ein. Selbst bei 35 Grad ging die Stromstärke in 27 Stunden nur von 12,9 auf 12,8 Milliampère zurück. Wenn man in diesem Fall die Racemisation durch Zerfall erklären will, muß die Jonenkonzentration der angewandten Stoffe genau so groß sein, wie die der entstehenden, und da die Leitfähigkeit des Nitrats sehr gering ist, müssen Tetraäthylammoniumbromid und -nitrat den Strom annähernd gleich gut leiten. Nach den Angaben in der Literatur[1] ist dies wohl auch der Fall, dennoch ist eine derartige Übereinstimmung der Leitfähigkeit bemerkenswert. Für diese Annahme spricht noch, daß Konzentrationserhöhung des Zusatzsalzes in keinem Falle eine Änderung bewirkt. Wenn dagegen die Konzentration des Tetraäthylammoniumbromids so gering gemacht wird, daß die Leitfähigkeit des aktiven Nitrats einen merklichen Teil der Gesamtleitfähigkeit

[1] P. Walden, Molgröße S. 199; ders. C. II. 331 (1913). Walden gibt hier zwar nur vergleichende Angaben der Tetramethylammoniumsalze, aber man darf Analoges wohl auch von den Aethylammoniumsalzen annehmen.

ausmacht, nimmt diese merkwürdigerweise doch ab. Die graphische Darstellung (Seite 13) zeigt die Veränderung der Leitfähigkeit (Kurve a) und die der Drehung (Kurve b)[1]. Das Konzentrationsverhältnis war: 1 Mol aktives Nitrat zu 0,1 Mol Tetraäthylammoniumbromid.

Den Reaktionsverlauf chemisch, etwa durch Identifizierung der Endprodukte, eindeutig aufzuklären, gelang nicht. Nach beendeter Reaktion und Abdunsten des Chloroforms blieb stets eine schwach gefärbte, kristallinische Masse zurück. Es wurde versucht, hieraus ein Umsetzungsprodukt zu isolieren, nachdem sich die Leitfähigkeit 10 Tage lang nicht geändert hatte. Es gelang schließlich, in ganz geringer Ausbeute einen mit dem Aminammoniumbromid identischen Körper zu fassen. Tetraäthylammoniumnitrat, das auch zu erwarten war, ließ sich nicht rein isolieren, weil es stets mit dem nicht umgesetzten Bromid verunreinigt war; nur ergab der wässerige Auszug aus den Reaktionsprodukten deutliche Salpetersäurereaktion. Zu dem Zweck wurde das von Chloroform durch Abdunsten befreite Produkt mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt: diese wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Mit dem Rückstand wurde die Diphenylaminreaktion ausgeführt[2].

Dieser qualitative Befund genügt schon, die Annahme einer wahren Autoracemisation fallen zu lassen. Der Nachweis von Tetraäthylammoniumnitrat bestätigt, daß die Inaktivierung durch Umsetzung und Zerfall bewirkt ist. Auch nach der Theorie von A. Hantzsch ist echte Autoracemisation nicht möglich, da die Nitrate von quartären Ammoniumverbindungen nur in einer Form, der ionogenen, vorhanden sein sollen, worauf ihre Beständigkeit in allen Lösungsmitteln beruht[3].

Diese für das Tetraäthylammoniumbromid geschilderten Vorgänge kehren im Prinzip bei den anderen nicht zerfallenden Salzen wieder. Die Drehungsabnahme wird beschleunigt durch Vergrößerung der Konzentration des Zusatzsalzes, wobei bei einem geringeren Zusatz als 1 Mol ein aktiver Rest zurückbleibt, der dem nicht umgesetzten Anteil des aktiven Nitrats entspricht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Tribenzyl-

[1] Die Kurven sind auf den gleichen Anfangspunkt transformiert.

[2] Diese Reaktion ist nur dadurch möglich, daß das Nitrat selbst in Wasser unlöslich und keine Nitrat-Reaktion gibt. Wahrscheinlich bewirkt die Schwefelsäure sofortigen Zerfall in Tertiärbase und Benzylnitrat, welches mit Diphenylamin auch keine Blaufärbung gibt.

[3] A. Hantzsch hat diese Auffassung zwar in seinen Veröffentlichungen (u. a. Z. f. U. Ch. 29, 221 [1923]) nicht ausdrücklich hervorgehoben, sie aber auf schriftliche Anfrage hin bestätigt.

methylammoniumjodid ist in allen Fällen erheblich größer, als die durch Tetraäthylammoniumbromid bewirkte Beschleunigung. Zweifellos ist dies auf Konstitutionsverschiedenheit zurückzuführen. Es seien zwei typische Versuche angeführt. Die graphische Darstellung läßt in diesem Falle nicht mehr erkennen, als aus den Konstanten zu ersehen ist, darum sei sie diesmal fortgelassen.

1 Mol aktives Nitrat + Tribenzylmethylammoniumjodid.

a) + 0,5 Mol b) + 1 Mol

t	α	K	t	α	K	t	M A.	K
0	0,45		0	0,77		0	7,0	
40	35	0,0051	20	46	0,011	20	5,6	0,0048
100	30	44	55	17	12	50	4,7	31
225	26	28	80	0,10	10	70	4,7	27
450	25	—	150	0,00	—	170	4,7	—
	konst.							

Beim Konzentrationsverhältnis 1 : 0,5 ist die Geschwindigkeit halb so groß wie beim Verhältnis 1 : 1, wie aus den Anfangskonstanten ersichtlich ist. Bei der geringeren Konzentration sind die Werte für die Konstanten schlecht untereinander zu vergleichen, da sie zu schnell abnehmen; bei höheren Konzentrationen stimmen sie besser überein. Wir haben dasselbe Bild wie beim Tetraäthylammoniumbromid und müssen daher auch hier verzögernd wirkende Nebenreaktionen annehmen.

Der aktive Rest entspricht in seiner Größenordnung etwa dem rechnerisch ermittelten; 44,5 % Nitrat haben sich umgesetzt, während 52% theoretisch zu erwarten waren. Bei dieser Berechnung ist auch wieder die Ungenauigkeit des Anfangswertes störend und für die Differenz verantwortlich zu machen.

Immerhin genügt diese Tatsache, für die später noch Beispiele anzuführen sind, die Ursache der Racemisation in der doppelten Umsetzung und in dem dann erfolgenden Zerfall der aktiven Salze zu sehen.

Hierfür spricht in diesem Falle eindeutig noch das Verhalten der Leitfähigkeit, die übereinstimmend mit oben beschriebenen Erwägungen kontinuierlich abfällt. Die Konstanz der Leitfähigkeit bei Zusatz von Tetraäthylammoniumbromid war eigentlich nicht erwartet worden und dürfte wohl auch ein etwas seltener Fall sein; dennoch zeigt sich im Vergleich mit dem Tribenzylmethylammoniumjodid eine Regelmäßigkeit: die Reaktionsgeschwindigkeiten sind im letzteren Fall sämtlich größer, aber auch die der Drehungsabnahme größer als die der Leitfähigkeitsabnahme und zwar um fast das Doppelte. Diese Differenz der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten

mag ein Bild sein für das Leitvermögen der angewandten Stoffe im Verhältnis zu dem der entstehenden. Wenn also im vorigen Fall die Leitfähigkeit der Umsetzungsprodukte ebenso groß ist wie die der Ausgangsstoffe, so ist sie im letzten Beispiel kleiner, weshalb sie im Reaktionsverlauf abnehmen mußte.

Eine andere Reihe von Versuchen wurde mit Salzen von primären, sekundären und tertiären Aminen angestellt. Es seien zwei recht verschiedene Fälle angeführt, und zwar die Einwirkung der jodwasserstoffsauren Salze des Diäthylamins und des Tribenzylamins.

1. 1 Mol aktives Nitrat + 1 Mol jodwasserstoffsaures Diäthylamin.

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,74		0	0,90	
30	28	0,014	25	38	0,0105
50	14	14	35	30	14
70	10	13	70	17	10
180	04	12	180	07	—
200	00	—	300	10	—
			1050	steigen	—

2. 1 Mol aktives Nitrat + 2,64 Mol Tribenzylaminhydrojodid.

a) t	α	K	t	M.A.	K
0	1,08		0	3,86	
15	0,48	0,023	10	2,80	0,014
35	16	23	30	1,94	079
45	09	17	60	1,76	05
55	06	04	210	1,87	—
65	05	05	2880	2,5	—
185	00	02	4320	2,76	—

Die Geschwindigkeitskonstanten bewegen sich angenähert in der gleichen Größenordnung. Es ist auch von keinem Einfluß, wenn das Zusatzsalz in geringerer Konzentration als im molaren Verhältnis zugegeben wird, wie folgende Versuche zeigen.

1 Mol aktives Nitrat + 0,013 Mol jodwasserstoffsaures Tribenzylamin.

a) t	α	K	t	M.A.	K
0	1,03		0	0,96	
5	0,98	0,02	10	76	0,010
15	95	0,016	25	75	0,014
30	95	0,001	60	73	—
	konstant			konstant	

b) 0,1 Mol

t	α	K	t	M.A.	K
0	0,68		0	1,08	
5	54	0,020	10	0,80	0,013
15	42	13	35	52	09
60	31	—	50	47	—
120	25	—	120	43	—
	konstant			konstant	

Man hätte wegen der chemischen Verschiedenheit der zugesetzten Salze auch eine verschiedene Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten erwarten können. Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, trat dies aber nicht ein, und man muß annehmen, daß der Einfluß der Säurekomponente so groß ist, daß er den der zu Grunde liegenden Base vollkommen verdeckt. Daß aber auch die Basen selbst einen verschiedenartigen Einfluß auf den Gang der Reaktion ausüben, soll noch gezeigt werden.

Die Konstante der Drehungsabnahme bewegt sich in diesen beiden Fällen in der gleichen Größenordnung. Im Vergleich mit den vorigen Versuchen fällt jedoch auf, daß die bei größeren Konzentrationen wenigstens leidliche Übereinstimmung der Konstanten unter sich nun auch fortfällt.

Die Leitfähigkeit nimmt in diesen Fällen schneller ab als die Aktivität. Hier muß also die Leitfähigkeit der Umsetzungsprodukte erheblich kleiner sein, als die der Ausgangsstoffe.

Die bei geringeren Konzentrationen übrigbleibenden aktiven Reste sprechen auch hier für eine doppelte Umsetzung; sie stimmen mit den zu erwartenden Werten annähernd gut überein.

Versuch a) gefunden: 15%, berechnet: 12%

Versuch b) gefunden: 64%, berechnet: 69%, des angewandten Nitrats haben sich mit den Salzen umgesetzt.

Die Ursache der Reaktion, ihr Verlauf und ihre Geschwindigkeit muß also, wie erwähnt, in der Säurekomponente bzw. den Halogenionen zu suchen sein, die sich mit dem Nitrat umzusetzen und damit die Zersetzung hervorzurufen vermögen. Das hat sich auch bestätigt, denn schon, wenn man Spuren von Jodwasserstoffsäure zur Lösung des aktiven Nitrats zusetzte, erlitt dieses sofort Drehungsverlust und Leitfähigkeitsabnahme.

Aktives Nitrat + a) 1 Tropfen reinste Jodwasserstoffsäure:

t	α	K	t	M A.	K
0	0,69		0	0,7	
5	59	0,016	30	0,45	0,006
15	45	013	56	0,43	003
25	29	015	100	0,48	—
60	15	011	950	0,57	—
105	0,00	—	1070	0,59	—

b) 1 Mol Jodwasserstoffsäure:

t	α	K	t	M A.	K
0	1,80		0	2,65	
5	1,35	0,020	8	2,35	0,0065
10	1,15	019	15	1,95	75
60	0,30	013	60	0,82	28
120	0,13	011	230	0,75	24
150	0,00	—	500	0,82	—

steigen

In den hier wiedergegebenen Versuchen mit den jodwasserstoffsauren Salzen und der freien Jodwasserstoffsäure war in jedem Falle bei genügend langer Durchführung des Versuchs ein Steigen der Leitfähigkeit wahrzunehmen. Der Anfangswert wurde jedoch nie erreicht. Nach der Reaktionsgleichung hat man sich die Bildung von salpetersauren Salzen vorzustellen. Da die Färbung der Lösungen eindeutig auf Abscheidung von Jod hinweist, ist als sekundärer Vorgang nur eine Reaktion der durch Umsetzung gebildeten Salpetersäure mit der im Überschuß vorhandenen Jodwasserstoffsäure anzunehmen. Da hierbei auch Wasser entsteht, wird der Dissoziationsgrad der Salpetersäure erhöht; dementsprechend steigt die Leitfähigkeit[1].

Im Laufe der Versuche färbten sich die Lösungen stets braun, so daß die optischen Beobachtungen gegen Ende oft unmöglich wurden. Nach dem Abdunsten des Chloroforms blieb ein stark gefärbtes Öl zurück, aus dem i keinem Falle ein kristallinisches Produkt zu fassen war. Immerhin ergab ein durch Ausschütteln mit Wasser und Eindampfen erhaltener Rückstand mit Diphenylamin deutliche Blaufärbung; also hatte sich Salpetersäure gebildet. Somit dürfte der Reaktionsverlauf des Aminammoniumnitrats auch mit den halogenwasserstoffsauren Salzen der Basen im Prinzip geklärt sein.

Nach diesen Versuchen mit beständigen Salzen als Zusätzen muß man sich den Vorgang der Racemisation etwa folgendermaßen vorstellen:

a) $a - (R_1)\ (R_2)\ N.C.H_2CH_2\ N\ (R_1)\ (R_2)\ (R_3)\ NO_3 + R_xN.Br$

b) $a - (R_1)\ (R_2)\ N.CH_2.CH_2\ N\ (R_1)\ (R_2)\ (R_3)\ Br + R_xN.NO_3$

c) $(R_1).(R_2)\ N.CH_2\ CH_2.(R_1)\ (R_2) + R_3.Br$

d) $i - (R_1).(R_2)\ N.CH_2.CH_2\ N.(R_1)\ (R_2),(R_3)\ Br.$

Optisch wird nur der Vorgang b—c verfolgt, während im Verhalten der Leitfähigkeit alle drei Gleichgewichte zum Ausdruck kommen, von denen mindestens die beiden Reaktionen b—c und a—b be-

[1] Ein Versuch mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure in Chloroform bestätigt dies vollkommen. Da mit ganz geringen Konzentrationen gearbeitet wurde, ließ sich noch eine klare Lösung der konzentrierten, reinsten Säuren in Chloroform erhalten.

sonderen Einfluß ausüben. Dennoch ließ ein Vergleich der mit den beiden Methoden gemachten Beobachtungen Schlüsse über den Reaktionsverlauf zu, wenn auch die zur Verfügung stehenden Mittel nicht den feineren Reaktionsmechanismus erkennen ließen, wie zum Beispiel den Grad der verzögernden Wirkung der Umsetzungsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit, worüber w. u. Näheres zu sagen ist.

Wesentlich anders lagen die Verhältnisse bei den Versuchen mit selbstzerfallenden Salzen als Zusätze. Als Salz mit gleichem Kation kam nur das dem Nitrat entsprechende, unbeständige Aminammoniumbromid in Frage. Es wurde wie bisher in verschiedenen Molverhältnissen der Lösung des aktiven Nitrates hinzugefügt, und die Drehungsabnahme und Leitfähigkeitsveränderung beobachtet. Es seien zunächst einige Beobachtungen der Drehungsabnahme angeführt:

1 Mol aktives Nitrat + Aminammoniumbromid

a) + 1 Mol			b) + 2 Mol			c) + 3 Mol		
t	α	K	t	α	K	t	α	K
0	0,78		0	0,82		0	0,79	
10	74	0,0023	15	76	0,0020	30	67	0,0023
100	66	14	45	67	18	60	63	16
130	63	06	130	57	14	100	59	13
240	53	06	320	40	10	210	46	11
480	42	06	660	30	06	420	33	09
580	39	08	1660	20	04	1460	18	04
1900	39	01	2000	20	03	2000	15	—

Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen keine gute Übereinstimmung untereinander, aber auch der Verlauf der Kurven in der graphischen Darstellung[1] S 20 ist nicht sehr regelmäßig. Denn bei etwa gleichen Konzentrationen an umgesetztem Nitrat zeigte sich stets ein oft stundenlanger Stillstand der Reaktion, der in dem Knick der Kurven seinen Ausdruck findet. Bei höherer Versuchstemperatur war dieser Stillstand wegen des beschleunigten Reaktionsverlaufs nicht mehr wahrzunehmen. Da ein ähnliches Verhalten weder bei den geschilderten noch bei den folgenden Versuchen auftrat, mag auf eine Deutung vorläufig verzichtet sein.

Anders als bei den bisherigen Versuchen schien hier in allen Fällen

Naturgemäß stieg die Leitfähigkeit in diesem Falle ganz bedeutend schneller als bei den vorigen Versuchen

1 Teil HJ und $^1/_{10}$ Teil HNO_3 in 10 ccm Chloroform.
HJ = 0,03 M. A.

	t	M. A.	K	Vertiefung der Färbung:
+ NHO_3	0	0,06		hellgelb
	10	0,125	0,0145	
	20	0,16	068	↓
	60	0,28	42	
	110	0,52	40	
	550	1,77	07	↓
	2000	2,5 konstant	—	dunkelbraun

[1] Der besseren Übersicht halber sind die α-achsen der drei Kurven auf der Zeitachse auseinandergezogen, da sie sich sonst bei gleichem Anfangspunkte überlagern würden.

ein aktiver Rest des nicht umgesetzten optisch beständigen Nitrats zurückzubleiben, der allerdings wegen der schließlich auftretenden, starken Färbungen nicht immer einwandfrei festzustellen war. Aus den nach etwa gleichen Zeiten beobachteten Winkeln läßt sich der

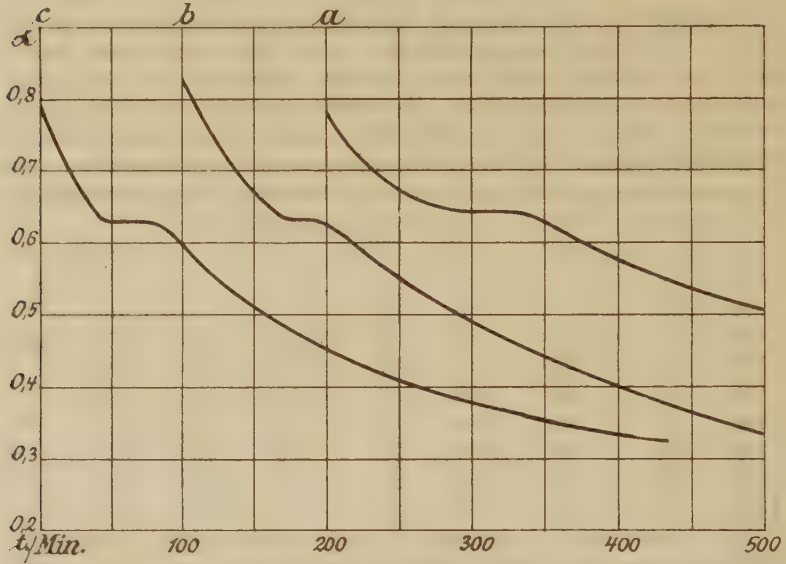

Fig. 3. Racemisation des Nitrats mit wechselnden Mengen Aminammoniumbromid

umgesetzte, d. h. racemisierte Anteil des angewandten Nitrats berechnen. Aus den drei angeführten Versuchen ergeben sich folgende Werte:

Beim Verhältnis 1 : 1 1 : 2 1 : 3
sind 50%, 75%, 82%, nach etwa gleichen Zeiten inaktiviert. Bei den Konzentrationsverhältnissen 1 : 2 und 1 : 3 ging nach langem Stehen der Lösung die Drehung noch etwas zurück, während beim Verhältnis 1 : 1 mit dem angegebenen Wert der Endzustand erreicht war.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Erhöhung der Konzentration des Zusatzsalzes keinen eindeutigen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme ausübte, der nach dem Massenwirkungsgesetz und den bisherigen Versuchen hätte eintreten müssen. Man muß hier also annehmen, daß der Zerfall des Nitrats ein von der Konzentration des Zusatzes unabhängiger Prozeß ist, solange das Zusatzsalz in steigenden Konzentrationen von 1 Mol an zugesetzt wird. Ist das Verhältnis von Nitrat zu Bromid geringer, etwa wie 1 : 0,5, so tritt selbstverständlich eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit

ein. Danach ist die größtmögliche Beschleunigung schon bei dem Verhältnis 1 : 1 erreicht und läßt eine weitere Steigerung nicht mehr zu. Eine Erklärung für diese Erscheinung soll w. u. bei Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung gegeben werden.

Zu diesem abweichenden Verhalten tritt noch ein anderes Moment hinzu. Denn auffälligerweise bewirkt Erhöhung der Konzentration des aktiven Nitrats bei gleichbleibender Konzentration des inaktiven Bromids eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, statt einer zu erwartenden Verzögerung. Es fiel nämlich auf, daß bei Anwendung größerer Menge von aktivem Nitrat und inaktivem Bromid unter Beibehaltung des gleichen Konzentrationsverhältnisses eine bedeutende Steigerung der Geschwindigkeit eintrat. (Vgl. graphische Darstellung Fig. 4.) Es war also

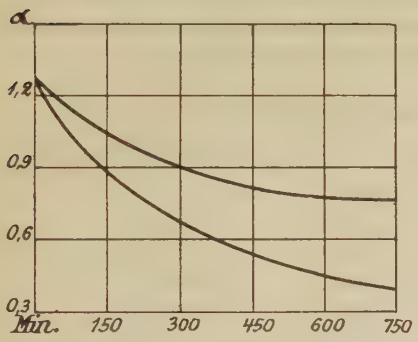

Fig. 4. Konzentration des

a-Nitrats	i-Bromids
a) 0,131 gr	0,274 gr
b) 0,2025 gr	0,4235 gr

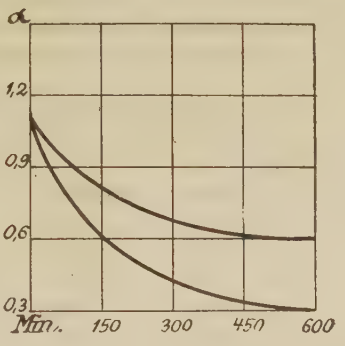

Fig. 5. Konzentration des

a-Nitrats	i-Bromids
a) 0,131 gr	0,4110 gr
b) 0,2025 gr	0,4235 gr

Die spez. Drehung des Anfangswertes beträgt für Versuch:
a) (α) D = -78,0° b) (α) D = -79,0° a) (α) D = -76,0° b) (α) D = 79,0°

zu prüfen, wem diese Wirkung zuzuschreiben war, dem aktiven Nitrat oder dem zugesetzten Bromid. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Versuche angestellt, bei denen einmal die Konzentration des Nitrats und dann die des Bromids variiert wurde, während die Konzentration des entsprechenden anderen Salzes konstant gewählt wurde. Da zu den letzterwähnten Versuchen die schon beschriebenen (S. 19) gehören, seien hier nur die angeführt, bei denen die Konzentration des aktiven Nitrats verändert wurde. Aus den Konstanten lassen sich diese Verhältnisse nicht klar genug erkennen, deshalb sind zwei typische Versuche dieser Reihe graphisch wiedergegeben, worin die Anfangswerte der Kurven auf den gleichen Punkt der α-achse verlegt sind.

Tatsächlich ist also die Konzentration des aktiven Nitrats von nicht geringem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was eindeutig Fig. 5 zeigt. Bei diesen Versuchen trat besonders die Schwierigkeit hervor, die Bedingungen so zu gestalten, daß vergleichbare Werte erhalten werden konnten. Die Prüfung, ob zwei Versuche sich vergleichen ließen, geschah durch Bestimmung der spezifischen Drehung der ersten Ablesung, die genügend übereinstimmen mußte, um die Gewißheit zu haben, daß die Versuchsbedingungen die gleichen waren.

Eine Erklärung für dieses bemerkenswerte Verhalten kann noch nicht gegeben werden; Hinweise auf eine Deutung bringen noch w. u. folgende Versuche.

Ein anderes Bild in Bezug auf die Racemisation gibt die Beobachtung der Leitfähigkeitsänderung. Die folgenden daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen den zu etwa gleichen Zeiten beobachteten Konstanten der Drehungsabnahme.

Konstanten bei den Konzentrationsverhältnissen:

a) 1 : 1	b) 1 : 2	c) 1 : 3	d) i-Bromid (rein)
0,00088	0,00116	0,0013	0,0017
078	118	13	19
082	111	138	19
075	110	129	20
076	112	128	20
061	108	120	16
K = 0,0008	0,0011	0,0013	0,0019 im Mittel

Im Verhältnis zu den Konstanten der Drehungsabnahme zeigen die der Leitfähigkeitsänderung eine gute Übereinstimmung untereinander, so daß man an ihnen schon den Einfluß der Konzentration gut wahrnehmen kann. Vergleichshalber sind die Werte der Leitfähigkeitsabnahme bei der Zersetzung des reinen, inaktiven Aminammoniumbromids angeführt; (Tabelle und Kurve d). Die hier sichtbare Beschleunigung (Kurve a, b, c) ist im wesentlichen natürlich dem zugesetzten, inaktiven Bromid zuzuschreiben. Es wäre daher besser, ausgehend von der Zerfallsgeschwindigkeit des reinen Bromids, von einer Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch prozentuale Konzentrationssteigerung an aktivem Nitrat zu sprechen. Im Gegensatz hierzu steht aber das Verhalten der Drehungsabnahme. Daher mögen die folgenden Betrachtungen die in diesem Falle vorliegenden Verhältnisse näher beleuchten.

Zu den vorher aufgestellten Gleichgewichten kommt hier noch die

Zerfallsreaktion des inaktiven Bromids; man hat es also im wesentlichen mit folgendem, zusammengesetzten Gleichgewicht zu tun:

$$(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R)_2 + R_3 Br \quad \textbf{B}$$

$$a\text{-}(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R)_2 R_3 NO_3 + i\text{-}(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R_2) R_3 Br$$

$$a\text{-}(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R_2) R_3 Br + i\text{-}(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R)_2 R_3 NO_3 \quad \textbf{A}$$

$$(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R)_2 + R_3 Br$$

$$\text{-}(R)_2 N CH_2 CH_2 N (R)_2 R_3 Br$$

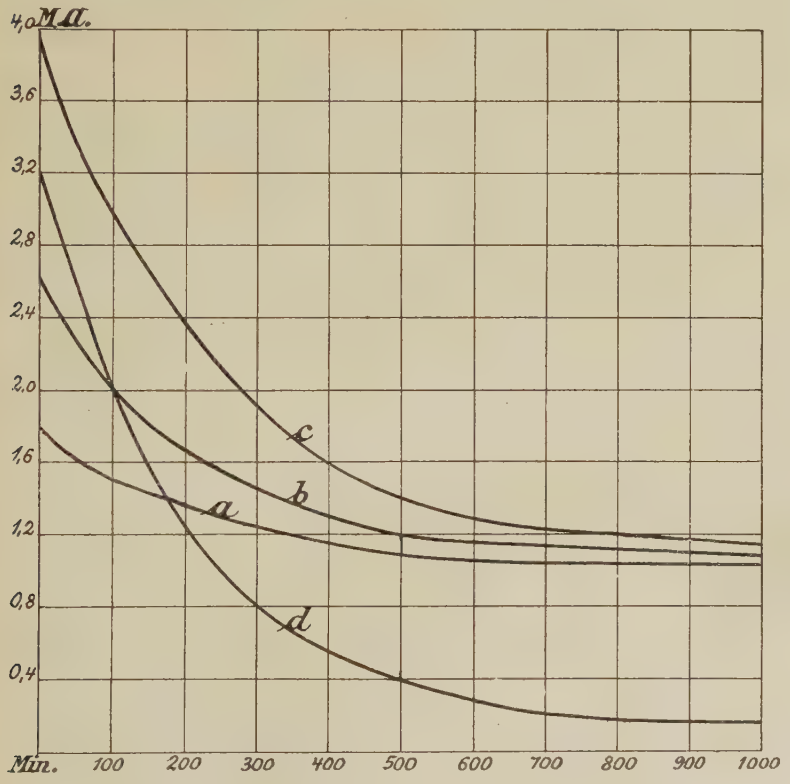

Fig. 6. Änderung der Leitfähigkeit bei Aminammoniumbromid als Zusatz.

Von diesen Gleichgewichten wird optisch nur die Reaktion A verfolgt, während die Leitfähigkeit von sämtlichen Gleichgewichten beeinflußt werden kann. Nach dieser Übersicht muß bei dem Konzentrationsverhältnis 1 : 1 ein aktiver Rest bleiben, da die

Reaktion B gleichzeitig mit A verläuft. Da die Zerfallsgeschwindigkeit des reinen Bromid aber sehr groß ist, läßt es sich auch erklären, daß selbst bei höheren Konzentrationen an inaktivem Bromid noch ein aktiver Rest an Nitrat zurückbleibt. Hiernach ist also die Zerfallstendenz des inaktiven Bromids größer als seine Neigung, sich mit dem Nitrat umzusetzen, und nur hierin kann der Grund liegen, daß bei Steigerung der Konzentration an Bromid und gleichem Gehalt an aktivem Nitrat keine Beschleunigung der Racemisation eintritt.

Das Minimum der Leitfähigkeit liegt bei der größten Konzentration der Spaltprodukte. Daß zu diesem sämtliche Gleichgewichte hinstreben, mag der Grund für die einigermaßen gute Übereinstimmung der Leitfähigkeitskonstanten sein. Denn im Grund wird eben doch nur der eine Vorgang gemessen:

Bromid ⟶ Tertiäre Base + Benzylbromid.

Die entgegengesetzte, ionenbildende Reaktion ist zu wenig ausgeprägt und darum von keinem Einfluß auf die eigentliche Reaktionsrichtung. Daher muß die zurückbleibende Leitfähigkeit dem nicht zerfallenden Nitrat zukommen, d. h. bei gleicher Menge angewandten Nitrats und wechselnden Konzentrationen an Zusatzsalz muß die Endleitfähigkeit stets die gleiche sein. Das ist aus der graphischen Darstellung auch ersichtlich. Messungen der Leitfähigkeit des reinen Nitrats in gleichen Konzentrationen, wie sie oben benutzt wurden, ergaben stets Werte in der gleichen Größenordnung. Aus den angeführten Versuchen ergibt sich für 0,131 gr Nitrat ein Endleitvermögen (nach ca. 30 Stunden) von 1,01—1,05 Milliampère; für reines Nitrat wurde bei gleicher Konzentration 1,2 M. A. gefunden. Die Differenz liegt an der erwähnten, geringen Unbeständigkeit des Nitrats.

Die längere Beobachtung der Leitfähigkeit ergab, daß mit dem bisher beschriebenen Zustand die Reaktion noch nicht beendet war. Denn nach etwa 7 Wochen bei 35° begann wieder ein langsames Steigen der Leitfähigkeit, es mußte also eine neue Reaktion eingesetzt haben, die nur mit dem Bromid oder seinen Spaltprodukten im Zusammenhang stehen kann. Denn ein gleiches Verhalten hat Mayer bei dem Zerfall des reinen Aminammoniumbromid beobachtet. Er führte dies auf die Bildung von Bromwasserstoffsäure zurück, der aus dem Benzylbromid in Reaktion mit dem als Lösungsmittel verwandten Alkohol entstanden sein soll. Die Ursache dieser sekundären Reaktion muß aber eine andere sein, da diese Deutung auf Versuche in chloroformischer Lösung nicht anzuwenden ist.

Nachdem der Endzustand der Reaktion eingetreten war, nahmen die Lösungen starke Färbungen an und ließen am Geruch deutlich die Bildung von Benzylbromid erkennen. Der nach dem Abdunsten

des Chloroforms erhaltene Rückstand war ein gelbbraunes Öl, aus dem mit Äther oder Aceton kein kristallinisches Produkt zu erhalten war. Als Einziges gelang auch hier wieder der Nitratnachweis in direkter Abhängigkeit mit dem Steigen der Leitfähigkeit.

Hier seien noch einige Versuche angeführt, die dazu beitragen sollen, den Reaktionsverlauf zwischen dem Nitrat und dem Aminammoniumbromid weiter aufzuklären. Es wurde untersucht, wie weit die bei dem Zerfall auftretenden Spaltungsprodukte des Bromides die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen. Der Chloroformlösung des Nitrats wurde daher in derselben Art wie bisher Aethylenbismethylanilin bzw. Benzylbromid hinzugegeben.

Die ditertiäre Base bewirkte nur eine geringe Zerfallsbeschleunigung; die daraus errechnete Konstante ist kaum doppelt so groß wie die des Zerfalls des reinen Nitrats. Die Halbwertszeit[1] beträgt beim reinen Nitrat 120 Stunden, nach Zusatz der Base 70 Stunden. Wenn nach diesem Resultat eine Einwirkung der ditertiären Base auf den Zerfall des Nitrats vorliegt, so ist sie doch gegenüber der Geschwindigkeit der Racemisation nach Zusatz des Aminammoniumbromids zu vernachlässigen.

Anders war aber das Ergebnis bei Zusatz von Benzylbromid, denn hier trat eine Beschleunigung des Zerfalls des reinen Nitrats um ungefähr das 15fache ein[2]. Vergleichshalber seien die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der entsprechenden Versuche angeführt.

1. Geschwindigkeitskonstanten der Racemisation

a) Nitrat allein	b) + Äthylenbis-methylanilin	c) + Benzyl-bromid	d) + Aminammoniumbromid
K = 0,00001	0,00006	0,00015	0,0025

2. Halbwertszeiten der Drehungsabnahme:

t/min =	7200'	4220'	2000'	130'

Diese Zahlen zeigen deutlich, welchen Einfluß die Zerfallprodukte auf die Beständigkeit des Nitrats ausüben, und es ist wahrscheinlich, daß sie die Ursache des steigenden Gangs der Zerfallskonstante des Nitrats sind, für die oben Paschkes Erklärung mit Doppelmolbildung genannt wurde. Es bleibt noch die Frage, ob auch in diesen Fällen die Ursache dieses Effektes in einer chemischen Reaktion liegt, oder ob die Beschleunigung des Zerfalls des Nitrats durch tertiäre Base und Benzylbromid mehr katalytischer Natur ist.

---

[1] Diese Bezeichnungsweise wird neuerdings bei Racemisationsvorgängen angewandt, z. B. Journal f. prakt. Ch. 107, 241 (1924). Ahlberg bezeichnet hier bei der Racemisation von α-Sulfondifettsäuren mit Halbwertszeit die Zeitdauer, die vom anfänglichen Drehungswinkel bis zum Erreichen seines halben Wertes vergeht.

[2] Eine ähnliche Verminderung der Beständigkeit durch Benzyljodid in einer chloroformischen Lösung von a-Methyl-propyl-benzyl-phenyl-ammoniumnitrat erwähnen E. Wedekind u. F. Paschke, Ztschft. phys. Ch. 83, 320 (1913).

Bemerkenswert ist noch, daß Benzylnitrat zum aktiven Nitrat hinzugefügt, die Beständigkeit dieses Salzes nicht herabsetzt, sondern erhöht. In 800 Stunden ging der Drehwert von 1,11° auf 1,00° zurück. Die Zerfallsneigung wird in diesem Fall also zurückgedrängt, was im Gegensatz zum Verhalten des Äthylenbismethylanilin steht, welches eben beschrieben wurde. Später folgende Versuche werden zeigen, daß die Wirkung der ditertiären Base auf das aktive Nitrat eine allgemeine Eigenschaft der Basen ist.

Die Beobachtungen mit Aminammoniumbromid als Zusatz werden in fast allen Teilen durch Messungen mit dem auch zerfallenden[1] Dimethyl-phenyl-benzylammoniumjodid bestätigt.

1 Mol aktives Nitrat + Dimethylphenylbenzylammoniumjodid.

1.) + 1 Mol Jodid

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,58		0	1,45	
50	37	0,0039	55	1,27	0,0015
120	23	33	105	1,18	08
225	16	25	215	1,11	05
490	08	17	305	1,09	04
1500	04	—	450	1,07	—
	konstant		344	1,07	—
			später	steigen	

2.) + 2 Mol Jodid

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,40		0	1,90	
60	15	0,0067	40	1,62	0,0017
100	08	68	160	1,20	12
160	04	62	200	1,12	11
	00	60	420	0,98	—
				Steigen	

3. reines Jodid

t	M.A.	K
0	0,85	
80	0,65	0,00145
200	0,43	146
290	0,32	146
390	0,23	145

[1] E. Wedekind u. F. Paschke, B. 43 1306 (1910).

Die Drehungsabnahme geht beim Konzentrationsverhältnis 1 : 1 (Kurve 1a) nicht ganz zu Ende; es bleibt ein Rest von etwa 7 % des angewandten Nitrats. Beim Aminammoniumbromid blieb ein Rest von etwa 50 %. Dieser Unterschied spricht für eine größere Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen dem Jodid und Nitrat und damit tritt auch ein schnellerer Zerfall ein. Dieses bestätigt noch, daß die Eigenzerfallsgeschwindigkeit des Jodids (Kurve 3) nicht so groß ist

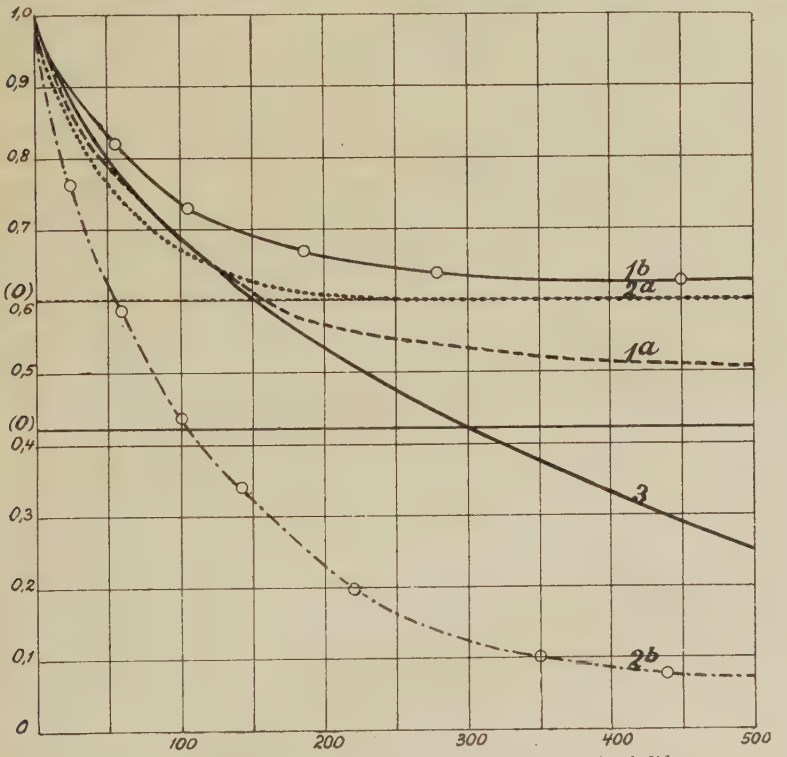

Fig. 7. Aktives Nitrat und Dimethyl-phenyl-benzylammoniumjodid.

wie die des Aminammoniumbromids. In diesem Falle ist also die Umsetzungsneigung zwischen Nitrat und Jodid größer als die Zerfallstendenz des reinen Jodides. Beim Konzentrationsverhältnis 1 : 2 (Kurve 2a) geht die Racemisation in verhältnismäßig kurzer Zeit bis zu Ende.

In einigen Eigenschaften ist ein Übergang zu denen der nicht zerfallenden Salze zu erkennen. Durch Konzentrationserhöhung des Zusatzsalzes wird eine geringe Beschleunigung hervorgerufen, welches sowohl in der graphischen Darstellung, als auch durch die Geschwindigkeitskonstanten der Drehungsabnahme zum Ausdruck kommt.

Die Konstanten der Leitfähigkeitsabnahme sind diesmal ebenso unregelmäßig wie die der Drehungsabnahme. Die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung ist beim Verhältnis 1 : 1 (Kurve 1b) kleiner als die der Drehungsabnahme, beim Verhältnis 1 : 2 (Kurve 2b) aber erheblich größer. Beim Aminammoniumbromid war sie beim Verhältnis 1 : 1 schon erheblich größer. Daraus wäre zu schließen, daß die Leitfähigkeit der entstehenden Produkte nur wenig kleiner ist, als die der angewandten, worin auch ein Übergang zu den nicht zerfallenden Salzen zu erblicken ist.

Bei genügend langer Durchführung der Versuche fand auch hier wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit statt, aber schneller als im vorigen Versuch, nämlich schon nach etwa 10 Tagen.

Nach beendeten Messungen waren die Lösungen kaum gefärbt, ein Geruch nach Benzyljodid aber deutlich wahrnehmbar. Mit Äther ließ sich kein Niederschlag erhalten, auch war das vom Chloroform befreite, gelbbraune, stark riechende Öl in Äther und Aceton noch vollkommen löslich. Erst nach langem Stehen im Vakuumexsikator entstand beim Verreiben des Öls mit Aceton gleichzeitig mit dem Ansteigen der Leitfähigkeit ein farbloser, kristallinischer Niederschlag, der nach öfterem Umkristallisieren schließlich einen konstanten Zersetzungspunkt bei 160° zeigte. Die erhaltenen Mengen waren aber stets so gering, daß nur eine Analyse gemacht werden konnte, deren Resultate aber keinen Aufschluß über die Zusammensetzung dieses Körpers geben konnten.

Die Löslichkeit dieses Körpers in Wasser und sein Verhalten gegen verschiedene Reagenzien ließen schließlich ein Gemisch von Salzen tertiärer Basen vermuten, deren Trennung bei der geringen Menge aber nicht möglich war.

Bei all den bisher geschilderten Versuchen tritt die große Tendenz des Nitrats hervor, sich mit Halogenverbindungen umzusetzen. Nur bei den Versuchen mit den Umsetzungsprodukten als Zusatzsalze ist diese Erklärung für die Racemisation nicht einleuchtend, da eine Reaktionsmöglichkeit mit diesen Körpern und dem Nitrat nicht besteht. Da die Inaktivierung durch die ditertiäre Base besonders auffällig war — beim Benzylbromid könnte man immerhin Zersetzungsprodukte verantwortlich machen — lag die Vermutung nahe, daß eine ähnliche Wirkung auch mit anderen Basen eintreten würde. Tatsächlich haben dies die nun folgenden Versuche in hohem Maße bestätigt.

Es wurde je eine Versuchsreihe mit einem aliphatischen (primären, sekundären und tertiären) Amin und einem entsprechenden Amin der aromatischen Reihe angestellt. Da nach den Beobachtungen bei der ditertiären Base die Konzentration des Zusatzes keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübte, wurde auch hier kein Wert auf Variation der Konzentration

gelegt. Es seien zuerst einige Versuchsergebnisse mit aliphatischen Basen angeführt.

1. 1 Mol aktives Nitrat + ca. 3 Mol Monoäthylamin

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	1,10		0	1,46	
10	1,04	0,0020	10	45	0,00030
30	1,00	14	95	38	26
180	0,85	06	335	17	25
450	0,60	04	445	08	30
1260	0,22	—	1275	0,56	33
	0,00	—			

2. + ca. 5 Mol Diäthylamin

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,94		0	0,74	
30	85	0,0015	60	73	0,00010
90	72	13	90	71	20
120	67	12	250	58	42
320	45	10	320	53	46
1190	06	11	1190	22	44
	0,00	—			

3. + ca. 4 Mol Triäthylamin

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	1,00		0	2,08	
200	0,76	0,00050	445	1,77	0,00015
440	0,50	68	1340	1,32	14
1340	13	58	3360	1,14	07
1800	08	54	4320	1,17	—
2880	00	—	6000	1,24	—

Ist die Reaktionsfähigkeit dieser Amine an und für sich schon bemerkenswert, so ist es noch mehr die Reihenfolge ihres Wirkungsgrades. Zur besseren Übersicht der hier vorliegenden Verhältnisse seien die Halbwertszeiten genannt:

	1. Mono-	2. Di-	3. Triäthylamin
a) der Drehungsabnahme	450'	250'	450'
b) der Leitfähigkeitsabnahme	455'	300'	500' (Minuten)

Hieraus ist einwandfrei zu ersehen, daß Diäthylamin die größte Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, was die Konstanten nicht so klar erkennen lassen. Es ist immerhin eigenartig, daß die sekundäre Base, die doch chemisch in jeder Beziehung eine Mittelstellung zwischen den primären und tertiären Aminen hat, hier eine ausgeprägte Sonderstellung einnimmt.

Die Leitfähigkeitskonstanten zeigen anders als bisher oft einen steigenden Gang. Im Versuch mit Triäthylamin tritt sogar eine sekundäre Steigung der Leitfähigkeit ein, die bei den anderen Aminen nicht beobachtet wurde.

Da bei den aromatischen Aminen dieselben Verhältnisse, aber in übersichtlicher Weise wiederkehren, mögen diese Versuche gleich angeschlossen werden. Hierbei waren einige Schwierigkeiten zu überwinden, da wegen der so leicht auftretenden Färbungen der Aniline diese vor jedem Versuch mehrmals, am besten im Vakuum, bis zur völligen Farblosigkeit destilliert werden mußten.

1. akt. Nitrat + 4,3 Mol Anilin

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,52		0	0,80	
720	28	0,0036	820	45	0,00030
815	26	35	1650	14	45
1460	08	47	2010	06	62
	00				

2. + 3,7 Mol. Monomethylanilin

a) t	α	K	b) t	M.A.	K
0	0,47		0	0,72	
125	33	0,0012	60	66	0,00064
260	22	13	120	57	84
370	17	12	365	34	92
920	04	—	730	19	0,00106
	00			konstant	

3. + 3,5 Dimethylanilin

a) t	α	K	b) t	M.A.
0	0,48		0	0,70
1425	42	0,00004	1430	68
1860	30	10	2800	67
2800	25	10	fast konstant	

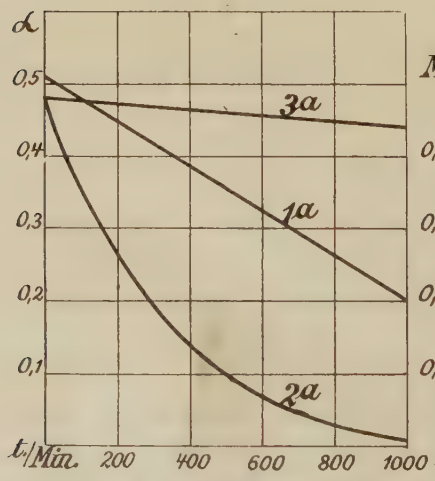

Fig. 8. Drehungsabnahme

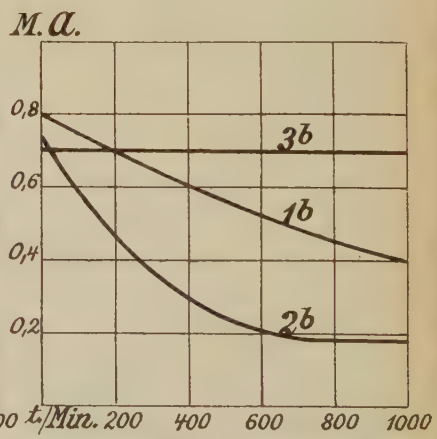

Fig. 9. Leitfähigkeitsabnahme mit aromatischen Basen.

Diese Versuchsreihe gibt ganz besonders die ausgezeichnete Stellung der sekundären Base zu erkennen und auch die fast gänzliche Indifferenz des Dimethylanilins. Die Halbwertzeiten geben diese Regelmäßigkeiten ebenso gut zu erkennen, wie die graphische Darstellung. Es sind die Halbwertzeiten von

	1. Anilin	2. Methylanilin	3. Dimethylanilin	
a) der Racemisation	815'	220'	2800'	
b) der Leitfähigkeit	900'	230'	—	(Minuten)

Hier sei noch einmal an das Verhalten des Äthylenbismethylanilins hingewiesen, das die geringste Wirkung auf die Beständigkeit des Nitrats ausübt; ein Vergleich der Halbwertszeiten der Drehungsabnahme der tertiären Basen zeigt dies deutlich:

1. Äthylen-bismethylanilin	2. Dimethylanilin	3. Triäthylanilin
4220'	2800'	450'

Chemisch ließ sich in den Lösungen kein unverändertes Nitrat mehr nachweisen; es mußte daher auch in diesem Fall eine Zersetzung stattgefunden haben.

Da es sich herausstellte, daß das Nitrat in Anilin und seinen Derivaten überaus leicht löslich ist — was in den vorher erwähnten aliphatischen Aminen nicht der Fall ist — lag es nahe, die Wirkungsweise dieser Basen als Lösungsmittel zu untersuchen. Leider gelang es nicht, das Dimethylanilin so farblos zu erhalten, daß es bei der großen Schichtdicke, in der es angewandt werden mußte, noch Ablesungen ermöglichte. Aber schon die Versuche in Anilin und Methylanilin gestatteten Beobachtungen, die in der Chloroformlösung wegen der zu geringen Konzentration an Basen leicht hätten übersehen werden können. Die in Anilin auftretende, auffallend hohe spezifische Drehung des Nitrats soll im Zusammenhang w. u. erörtert werden.

I. Aktives Nitrat in Anilin.

a) bei 35° C.

1. t	α	K	2. t	M.A.	K
0	0,80		0	2,56	
35	54	0,0043	75	39	0,00039
60	40	50	105	31	42
80	30	53	310	1,92	40
110	17	48	560	1,87	24
195	03	22	3040	2,16	—
	00		7360	2,49	—

b) bei 20° C.

1. t	α	K	2. t	M.A.	K
0	1,63		0	1,98	
105	53		645	83	0,00040
660	0,80	0,00026	1000	81	38
890	0,58	50	3100	1,51	—
1650	0,00	47	10000	1,58	—

II. In Monomethylanilin.

a) bei 35° C.

1. t	α	K	b) t	M.A.	K
0	1,23-1,6°	—	0	2,08	
20	0,5	—	80	0,70	0,0059
50	0,2	0,02	205	0,59	40
	0,0	0,014	941	0,71	—
			5400	1,72	—

b) bei 20° C.

1. t	α	K	2. t	M.A.	K
0	1,63		0	1,61	
25	1,50	0,00140	25	1,57	0,00044
110	1,10	155	110	1,39	58
160	0,87	180	225	1,18	60
285	0,65	145	430	0,89	59
430	0,43	130	1160	0,42	50
1160	0,08	—	4000	0,37	—
	0,00	—	5600	0,58	—

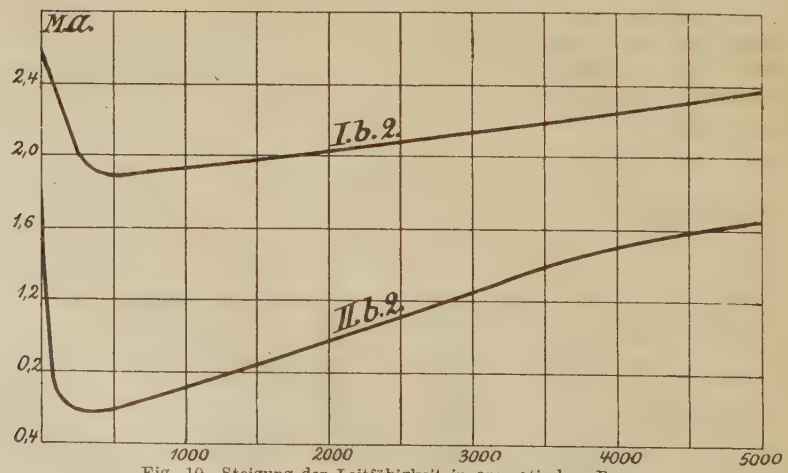

Fig. 10. Steigung der Leitfähigkeit in aromatischen Basen.

Dazu seien die Halbwertszeiten zusammengestellt

	1. der Racemisation,		2. der Leitfähigkeitsabnahme,		
	bei 35°	bei 20°	bei 35°C	bei 20°C	
in Anilin	50'	660'	130'	1400'	
in Methylanilin	15'	615'	20'	225'	(Min.)

Da aus den angeführten Tabellen die Art der Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig gut zu ersehen ist, sei graphisch nur das Verhalten der Leitfähigkeitsänderung in Anilin (Ib2) und Methylanilin (IIb2) dargestellt, um das Verhältnis von Fallen und Ansteigen der Leitfähigkeit zu veranschaulichen.

Die chemische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab ebensowenig wie in den früheren Versuchen ein eindeutiges Resultat. Ein reines, kristallinisches Produkt zu isolieren, gelang nicht.[1] Doch ergab auch diesmal die Prüfung des wässerigen Auszuges mit Diphenylamin starke Blaufärbung, und zwar wieder in Abhängigkeit von dem Ansteigen der Leitfähigkeit.

Betrachtet man diese Versuchsreihe, so muß man als Ursache der Racemisation doch die Zerfallsreaktion annehmen, da das Auftreten der in der Größenordnung gleichen Geschwindigkeitskonstanten und auch die chemische Untersuchung der Reaktionsprodukte keine andere Deutung zulassen. Damit ist allerdings eine Erklärung des Reaktionsverlaufs noch nicht gegeben.

Die Konstanten der Drehungsabnahme zeigen anders, wie die der frühereren Versuche, zuerst einen meist steigenden Gang, um dann aber wieder zu fallen. Der zuerst steigende Gang könnte mit Paschke erklärt werden. Aber weiter unten zu erwähnende Versuche, machen die Annahme von Solvatbildung als Ursache wahrscheinlicher. Dies wird noch dadurch unterstützt, daß nach Lösen des aktiven Nitrats in Anilin bei gewöhnlicher Temperatur eine Anfangsdrehung gefunden wurde, die bald abstieg. Leider waren die nach der ersten Beobachtung gefundenen Werte nie ganz genau, da bald eintretende Schlierenbildung, die auch schon auf einen chemischen Vorgang hindeutete und die Genauigkeit der folgenden Ablesungen beeinträchtigte, ohne aber den qualitativen Befund in Frage zu stellen. Das anfängliche Steigen der Drehung läßt die Inaktivierung zunächst nicht in Erscheinung treten, die aber einsetzt und in gewohnter Weise verläuft, sobald dieser primäre Vorgang beendet ist. Dieser könnte sehr wohl auf einer Solvatbildung beruhen, d. h. in einer lockeren Anlagerung von Anilin an das aktive Nitrat, wodurch einerseits die spezifische Drehung eine Veränderung erfahren könnte,

[1] Nachträglich gelang es doch, Benzylanilin nachzuweisen und damit den Beweis für folgende Annahme einer Umsetzung zu erbringen. Molare Mengen von Nitrat u. Anilin wurden in Chloroform längere Zeit erhitzt. Aus der Lösung ließ sich mit Aether das Nitrat des Benzylanilins in weißen Blättchen fällen, woraus die Base freigemacht und als Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 196° identifiziert wurde. B. 11, 1760 (1878) geben als F. P. 197° an.

andererseits ein Zerfall des zunächst gebildeten Solvatkomplexes denkbar wäre. Dies zu beweisen, sind noch andere Versuche w. u. angestellt worden.

Die Leitfähigkeitskonstanten zeigen im allgemeinen im ersten Stadium gleichartigen Verlauf: langsames Ansteigen, dann stetige Abnahme, eine Beobachtung, die für obige Annahme spricht. Das dann folgende Ansteigen der eigentlichen Leitfähigkeitswerte, und die damit eintretende Nitratreaktion, lassen auf einen Fortgang der Folgereaktion schließen.

Wenn vom Zerfall des aktiven Nitrats gesprochen wird, was zwar im Widerspruch mit seiner sonstigen Beständigkeit und der Theorie von A. Hantzsch steht, so kommt in Analogie mit den Halogeniden nur ein Zerfall in Äthylenbismethylanilin und Benzylnitrat in Frage. Dieses Benzylnitrat könnte noch mit Anilin weiter reagieren unter Bildung von salpetersaurem Phenyl-benzylamin. Daß letztere Reaktion von Benzylnitrat und Anilin in angegebener Weise verläuft, konnte experimentell bestätigt werden. Wie angegeben gelang es auch bei Verwendung des Aminammoniumnitrats als Ausgangsstoff das angenommene salpetersaure Salz zu isolieren.

Den Einfluß dieser Basen auf das aktive Nitrat möchte ich endlich unter Berücksichtigung der bisherigen und noch einiger zu beschreibenden Versuche etwa folgendermaßen formulieren:

1. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_7H_7 \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot NH_2$

   Solvatbildung; Steigen der spezifischen Drehung.

2. $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot \overset{\downarrow}{CH_2} \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \overset{\downarrow}{C_7}C_7 \cdot NO_3 \cdot C_6H_5NH_2)x$

   Racemisation unter Zerfall.

3. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot \overset{\downarrow}{CH_2} \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 + C_7\overset{\downarrow}{C_7}H_7 \cdot NO_3 \cdot + C_6H_5NH_2$

   Steigen der Leitfähigkeit.

   $C_7H_7 \cdot N(H) \cdot \overset{\downarrow}{C_6}H_5 \cdot HNO_3$

Anilin ist ganz besonders zur Solvatbildung befähigt[1]. Daher wurde auf Grund obiger Überlegungen untersucht, wieweit hierin vielleicht eine Ursache des Zerfalls zu suchen war. Auch A. Hantzsch[2] gibt als Vorstufe von Umlagerungsreaktionen z. B.

[1] Walden, Molgröße. loc. cit.
[2] Hantzsch, Zt. f. Elektrochemie, 29, 221 (1923).

von pseudo- in echte —Verbindungen oder bei Dissozionsvorgängen Solvatbildung an. Die Anordnung der Versuche war folgende: In einer Trockenpistole, an die eine Hochvakuumpumpe angeschlossen war, wurden in Probegläschen gleiche Mengen Aminammoniumnitrat in gleichviel Anilin gelöst und durch Siedeflüssigkeiten auf bestimmte Temperaturen erwärmt. Gleichzeitig befand sich in der Trockenpistole eine Probe ungelösten Nitrats, um den Grad einer eventuellen Zersetzung hieran zu beobachten, und außerdem noch ein Röhrchen mit einer der als Lösungsmittel angewandten, gleichen Menge Anilin ohne Salzzusatz. Dann wurde unter Erwärmen evakuiert. Sobald das reine Anilin abgedunstet war, begann die Wägung eines der Röhrchen, das dem quantitativen Versuch diente. (Graphische Darstellung bei A.). Nach gewissen Zeiten wurde die Gewichtsabnahme festgestellt, die dem am Nitrat gebundenen Anilin entsprach. Die Gewichtsabnahme machte aber keineswegs bei dem Gewicht des angewandten Nitrats Halt (bei B), sondern setzte sich dauernd fort, ohne daß das Anilin ganz verschwunden war, wie bei Parallelversuchen durch die Isonitrilreaktion einwandfrei nachzuweisen war. Es hatte also die Zersetzung des Nitrats noch in seinem Zustand als Solvat begonnen.

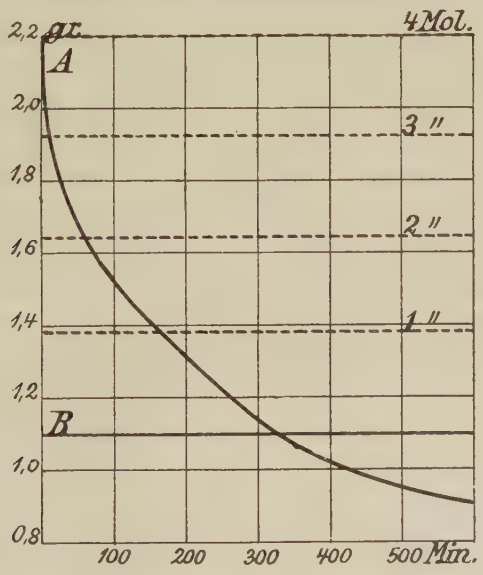

Fig. 11. Gewichtsabnahme des Anilinates in Gramm.

Wie relativ beständig dieses Anilinsolvat war, ergab sich aus einer anderen Versuchsreihe, bei der die Temperaturen nach gewissen Zeiten durch Verändern der Siedeflüssigkeit erhöht wurde. Mit der Prüfung auf solvatisch gebundenes Anilin wurde auch diesmal erst

begonnen, nachdem eine gleiche Menge reinen Anilins, die der zur Lösung des Nitrats angewandten entsprach, verdunstet war[1].

Im Hochvakuum:

Temperatur	Zeitdauer in Minuten	Ergebnis der Isonitrilreaktion
36°	30'	positiv
56°	30'	positiv
ca. 85°	30'	positiv
111°	15'	positiv
111°	30'	schwach (beginnende Zersetzung)
111°	30'	negativ

Bezeichnend ist auch, daß aus Proben, bei denen die Zersetzung noch nicht begonnen hatte, auf keine Art mehr kristallinisches Nitrat zu erhalten war, sondern stets Öle ausfielen, die diesmal selbst aus oft erprobten Medien nicht mehr kristallisierten. Zwei Versuche mit einfachen, auch zerfallenden quartären Ammoniumsalzen zeigten bei ihrer qualitativen Durchführung ein etwas anderes Verhalten.

Das Allyl-methyl-phenyl-benzylammoniumjodid ergab in Anilin noch nach achtstündigem Erhitzen auf 56° im Hochvakuum deutliche Isonitrilreaktion.

Da auch von Chloroform Solvatbildung bekannt ist, wurde das Nitrat hierin, ganz ebenso wie beim Anilin, quantitativ untersucht, nur daß diesmal im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe bei Zimmertemperatur (17—18°) gearbeitet wurde. Wieder trat kontinuierliche Gewichtsabnahme ein. Aber allmählich wurde die Flüssigkeit kristallinisch und, nachdem alles erstarrt war, blieb auch das Gewicht konstant, welches einem Verhältnis von 1 Mol Chloroform mit 1 Mol Nitrat genau entsprach. Dieses Verhältnis änderte sich auch nicht nach tagelangem Stehen im Vakuum und erhielt sich noch einige Stunden bei 36° C im Vakuum. In diesem Fall ist also das Chloroform in einer kristallwasserähnlichen Festigkeit an das Nitrat gebunden[2].

Abb. 12 siehe nächste Seite.

Diesem Ergebnis entspricht ganz die relative Beständigkeit des Nitrats in Chloroform und seine Unbeständigkeit in Anilin.

[1] Es handelt sich naturgemäß nur um eine Probe der Nitratlösung in Anilin, die folgende Temperaturstufen durchmachte.

[2] Bei diesem und dem vorigen Versuch hatte sich die Probe ungelösten Nitrats nicht verändert, und auch keine Zersetzung erlitten, wie das Aussehen und der Schmelzpunkt bewies.

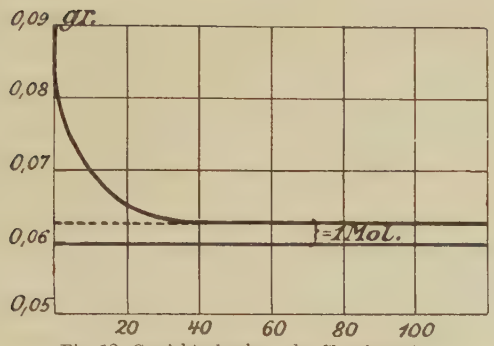

Fig. 12. Gewichtsabnahme des Cloroformates.

Das besondere Verhalten der angewandten, aromatischen Basen drückt sich auch in ihrem Einfluß auf die spezifische Drehung des aktiven Nitrats aus, die in Anilin und auch in Methylanilin einen ganz abnorm hohen Wert annimmt.

Es seien die verschiedenen Werte der spezifischen Drehung angeführt und zugleich die Dielektrizitätskonstanten der angewandten Lösungsmittel.

Aktives Nitrat gelöst in:

Chloroform	$(\alpha)_D = -123^0$	$(M)_D = -483^0$	$\varepsilon = 4{,}9$
Monomethylanilin . . .	-163^0	-640^0	5,9
Anilin	-163^0	-640^0	7,2
Aceton	-92^0	-362^0	20,7
Methylalkohol	-100^0	-393^0	32,5

Von den ersten der angeführten Lösungsmitteln ist ihre assoziierende Kraft bekannt und auch ihre Tendenz, mit den gelösten Stoffen Solvate zu bilden. Aceton und Alkohol lösen dagegen meist monomolekular. Die spezifische Drehung des aktiven Nitrats wird daher in ihnen am wahrscheinlichsten den einfachen Molekülen entsprechen. Als Ursache einer höheren spezifischen Drehung käme noch Association oder Solvatation in Frage oder auch beides.

Konzentrationsänderung löst nicht unbedeutenden Einfluß auf die spezifische Drehung aus, weshalb bei vergleichenden Versuchen stets mit gleichen Nitratkonzentrationen gearbeitet werden mußte.

In Chloroform	c (gr : 100 ccm)	α	(α) D
bei 25,5°	2,9	$-3{,}62^0$	$-123{,}8^0$
	0,8	$0{,}83^0$	$103{,}5^0$
	0,25	$0{,}25^0$	$78{,}0^0$

Nach P. Walden[1] wird mit steigender Konzentra-

[1] P. Walden, Molekulargröße, S. 303.

tion die Solvatation abnehmen, die Association dagegen zunehmen. Wäre in diesem Fall nur die Solvatation die Ursache der größeren spezifischen Drehung, so müßte sie mit steigender Konzentration bis zu einer gewissen Grenze auch abnehmen, was aber nicht der Fall ist. Daher muß man aus diesen Untersuchungen über die spezifische Drehung für ihre Veränderlichkeit außer Solvatation noch Association[1] der Moleküle als Ursache annehmen. Association allein würde die merkwürdige Unbeständigkeit des in allen anderen Lösungsmitteln beständigen Nitrats in Anilin nicht erklären können, für die Solvatation als Hauptursache nachgewiesen ist. Demnach finden in dem Steigen der Geschwindigkeitskonstanten der Racemisation in Anilin diese beiden Möglichkeiten der Molekülveränderung ihren Ausdruck.

Eine Bestätigung dieser Resultate durch Vergleich der Leitfähigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln konnte nicht gefunden werden. Die Leitfähigkeit ist ein Maß für den ionisierten Anteil des gelösten Stoffes; nach der folgenden Tabelle müßte dieser am größten in Anilin sein, was aber widersprechend mit den Tatsachen eine größere Beständigkeit, zum mindesten eine größere Reaktionsträgheit in Bezug auf den Zerfall bedingen müßte; tatsächlich aber wurden in Anilin fast die größten Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden.

Da es nicht möglich war, das spezifische Leitvermögen zu bestimmen, wurde die relative Leitfähigkeit zum Vergleich herangezogen. Sie betrug bei gleicher Temperatur und Konzentration nach Abzug des Leitvermögens des reinen Lösungsmittels in:

Methylalkohol	Chloroform	Anilin
0,2	1,9	18,7 M.A.

Die zuerst beim Studium der racemisierenden Wirkung des Anilins und seinen Derivaten beobachtete Sonderstellung findet sich also in allen anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften wieder.

Es wurde noch versucht, andere beständige Salze vom Typus des Aminammoniumnitrates darzustellen.

Das Rhodanid, Sulfat und die freie Base konnten nicht kristallinisch erhalten werden. Nur das Perchlorat konnte, da es günstige Lösungsverhältnisse besaß und gegen Temperaturerhöhungen nicht allzu empfindlich war, rein dargestellt werden.

Die Beschreibung der in dieser Arbeit vorkommenden präparativen Versuche möge im experimentellen Teil folgen.

[1] Walden, Molgröße S. 7. Walden nimmt in homogenen Flüssigkeiten Gemische von verschieden stark assoziierten Molekeln an zur Erklärung der Anomalien des optischen Drehvermögens. Auch B. 38, 404 (1905).

Zusammenfassung.

Es war früher bei den einfachen, aktiven Ammoniumsalzen vom Typus des Allyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodids wahrscheinlich gemacht worden, daß sowohl die Verzögerung der Racemisations- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit, die bei Zugabe von nichtzerfallenden, inaktiven Ammoniumsalzen (etwa durch die Nitrate) zum aktiven Haloidsalz, als auch die außerordentliche Beschleunigung der Racemisations- bzw. Zerfallsgeschwindigdigkeit bei Zugabe von Haloidsalzen zu den an sich relativ beständigen, aktiven Salzen vom Typus der Nitrate, auf einem primär erfolgenden, doppelten Umsatz (Jonenaustausch) beruht.

1. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß diese Vorstellungen ebenfalls für den Typus der Aminammoniumsalze zutreffend sind, wenigstens soweit es sich um eine Beschleunigung der Racemisationsgeschwindigkeit in dem oben angedeuteten Sinne handelt. Die sekundäre Reaktion besteht auch hier in dem gewohnten Zerfall der durch Umsetzung gebildeten Haloidsalze.

Das Bemerkenswerte ist daher, daß auch hier die fraglichen Umsetzungen sich in nicht-dissoziierenden Medien (Chloroform) abspielen, in welchen auch nach den älteren Erfahrungen der spontane Zerfall, bei den aktiven Formen verbunden mit der Inaktivierung, erfolgt. Unabhängig davon, ob die primäre doppelte Umsetzung momentan oder relativ langsam erfolgt, ist die durch sie veranlaßte sekundäre Reaktion des Zerfalls zeitlich verfolgbar.

2. Die in der oben geschilderten Weise verlaufende Racemisation wurde mit Hilfe der verschiedenartigsten Salze mit Halogen als Anion verfolgt; zunächst mit Salzen, welche dasselbe Kation enthalten wie das aktive Nitrat, und demgemäß als Haloidsalze selbst einen Zerfall erleiden, ferner mit quartären Haloidsalzen, die im angedeuteten Sinne beständig sind, und endlich mit halogenwasserstoffsauren Salzen von tertiären, sekundären und primären Basen.

Hierbei wurden einige bemerkenswerte Unterschiede in Bezug auf die Beschleunigung der Racemisationsgeschwindigkeit durch die einzelnen Salztypen festgestellt.

3. Auffallenderweise tritt der Effekt der Racemisation nicht nur mit Salzen der oben genannten Art, sondern auch durch Stoffe ein, die weder Halogen enthalten, noch als eigentliche Elektrolyte zu bezeichnen sind. Und zwar handelt es sich hier um einige primäre und sekundäre Basen, welche eine außerordentlich schnelle Inaktivierung des Aminammoniumnitrats bewirken. Bei den tertiären Basen bleibt merkwürdigerweise dieser Effekt aus. Eine Umsetzung in obigem Sinne kommt hier nicht als Ursache der Racemisation in Frage. Da-

gegen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß der beobachtete Zerfall bei Gegenwart von Basen in Zusammenhang steht mit den als Solvaten bezeichneten, lockeren Anlagerungsverbindungen dieser Basen an das quartäre Nitrat, welche offenbar unbeständiger sind als das eigentliche Nitrat.

Ähnliche Solvate konnten auch mit Chloroform nachgewiesen werden. Diese waren aber in Übereinstimmung mit dem Verhalten der chloroformischen Lösung der Nitrate durchaus beständig.

4. Nicht ionisierbare Halogenverbindungen haben einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Racemisationsgeschwindigkeit des aktiven Nitrats; der scheinbare Gegensatz gegenüber dem entsprechenden Verhalten der früher untersuchten Nitrate, die keinerlei Veränderung erleiden, erklärt sich daraus, daß das hier untersuchte Aminammoniumnitrat nicht denselben hohen Grad von Beständigkeit besitzt.

5. Es wurde der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die spezifische Drehung und die Leitfähigkeit der hier untersuchten Aminammoniumsalze studiert.

Präparativer Teil.

Phenyl-, methyl-, benzyl-(phenyl-methyl-aminoäthylen)ammoniumnitrat.

1. Darstellung des inaktiven Bromides.

Es wurde nach der Vorschrift von Wo. Mayer[1] dargestellt. Es empfiehlt sich aber bei der Vereinigung des Äthylenbismethylanilins[2] mit Benzylbromid dem Reaktionsgemisch 1—2 ccm Äther hinzuzufügen, wodurch die sonst glashart erstarrende Masse leichter verarbeitet werden kann.

2. Das Kampfersulfonat und seine Spaltung.

Nach der angeführten Vorschrift läßt es sich gut darstellen. Um die Umsetzung des kampfersulfosauren Silbers mit dem Bromid bequemer und unter Vermeidung zu großer Alkoholmengen durchzuführen, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei kaum eine Zersetzung des Bromides eintrat.

Die Spaltung des Kampfersulfonats gelingt wie angegeben nicht immer ohne weiteres; oft bleibt eine Kristallisation ganz aus. Auch sind die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Fraktionen oft recht unrein. Besser ist eine Trennung durch vorsichtige, fraktionierte Fällung mit Äther, die allerdings nicht immer gute Ausbeuten ergibt. Am zuverlässigsten ist die Spaltung durch Aceton. Das Kampfersulfonat wird heiß in wasserfreiem Aceton gelöst. Durch Abdunsten des Acetons unter gelindem Erwärmen auf ca. 30°, lassen sich leicht verschiedene Fraktionen isolieren. Durch diese Methode erhält man selbst die letzten Fraktionen so rein, daß sie oft nicht weiter gereinigt zu werden brauchen. Eine erstmalige Spaltung ergab ohne Reinigung der einzelnen Fraktionen folgende Werte:

1.	$(\alpha)_D = -74^0$	$(M)_D = -416^0$
2.	-63^0	-354^0
3.	$+27^0$	$+154^0$
4.	$+28^0$	$+157^0$
5.	$+85^0$	$+478^0$
6.	$+85^0$	$+478^0$

Die Fraktionen 3 und 4 ließen sich natürlich noch weiter zerlegen. Die Reinigung der verschiedenen Fraktionen gelingt besser als durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther, durch Umkristallisieren aus heißem Essigester, wodurch man sofort reine Produkte erhält.

3. Die Umwandlung des Kampfersulfonats in das Jodid gelingt ohne Schwierigkeiten wie angegeben.

4. Darstellung des aktiven Nitrats.

[1] E. Wedekind u. Wo. Mayer, B. 42, 305 (1909).
[2] Ders. u. Fröhlich, B. 40, 763 (1907).

Das vollkommen reine und trockene Jodid wird mit der äquivalenten Menge Silbernitrat in einer Reibschale möglichst fein zusammengerieben und darauf mit trockenem, absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Kleine filtrierte Proben dieser Lösung werden geprüft, ob weder Jodid noch Silbernitrat im Überschuß vorhanden ist, der evtl. ausgeglichen werden muß. Das Filtrat dieser Lösung wird darauf im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingeengt, aus dem sich entweder sofort oder nach Zusatz von etwas Äther das Nitrat kristallinisch abscheidet.

Eine weitere Reinigung des Nitrats ist durch Umkristallisieren nicht möglich; es ist darum nötig, nur reinste Ausgangsmaterialien zu verwenden und höhere Temperaturen gar nicht oder nur kurz anzuwenden.

Das Nitrat kristallisiert in schwach doppelbrechenden Nadeln; oft ließen sich auch Rhomboeder mit bedeutend stärkerer Doppelbrechung feststellen. Eine Trennung dieser beiden Kristallformen, die Isomere vermuten ließen, gelang weder chemisch noch physikalisch.

Das Nitrat ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Tetralin und aromatischen Basen, schwer löslich in Benzol, Phenol und Xylol, unlöslich in Äther, Essigäther und Petroläther.

Die Stickstoffbestimmung ergab mit der Theorie übereinstimmende Werte.

0,0922 g Sbst.: 8,5 ccm N_2 (750 b mm, 17,0 °C)

gef. 10,69% N, berechnet für $C_{23}H_{27}N_3O_3$: 10,70% N.

Darstellung anderer beständiger Aminammoniumsalze.

1. Das Rhodanid.

a) Molekulare Mengen des Bromids und von Silberrhodanid wurden in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Filtrieren und langsamen Abdunsten des Alkohols blieb ein stark riechendes Öl zurück, das nicht erstarrte.

b) Das Bromid und Silberrhodanid wurden fein zusammen verrieben und mit mäßig warmem Methylalkohol versetzt. Nach weiterer Aufarbeitung wie oben hinterblieb wieder ein allerdings nur schwach senfölartig riechendes Öl, das auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen war.

2. Das Sulfat.

Das rohe Salz wurde auf dem üblichen Wege aus Silbersulfat und dem Aminammoniumbromid hergestellt; es konnte aber nicht kristallinisch erhalten werden.

3. Die freie Base.

a) Das Bromid wurde in absoluter, methylalkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Eine Umsetzung trat nicht ein.

b) Eine Umsetzung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd gelang auch nicht; selbst nach verschiedentlicher Abänderung der Versuchsbedingungen. Beim Erwärmen trat meist ein Geruch nach Benzylalkohol auf; ein Zeichen begonnener Zersetzung.

4. Das Perchlorat.

Molekulare Mengen Bromid und Silberperchlorat wurden in methylalkoholischer Lösung zusammengegeben. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur fiel das Perchlorat in fast weißen Kristallen aus. Da Silberperchlorat in Alkohol leicht löslich ist, läßt sich das Perchlorat durch Umkristallisieren in absolutem Alkohol eventuell unter Erwärmen mit Tierkohle leicht rein erhalten.

Zersetzungspunkt: 144—145°.

Es ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Durch langsames Abdunsten, d. h. Konzentrieren einer Acetonlösung, gelingt es, das Perchlorat in zwei verschiedenen mit dem Mikroskop leicht sichtbaren Kristallformen zur Abscheidung zu bringen, hexagonale bis rhombische Blättchen und lange Nadeln, die sich durch besondere Intensität der Doppelbrechung hervorheben. Nach öfterem, fraktioniertem Umkristallisieren gelang es, von der in Blattform kristallisierenden Modifikation soviel Substanz zu gewinnen, daß ein Schmelzpunkt gemacht werden konnte. Er lag bei 135°, also ca. 10° tiefer als das Gemisch der Kristalle. Eine Trennung der verschiedenen Kristallformen in einer zu ihrer genauen Identifizierung nötigen Menge, die eventuell Schlüsse über vorliegende Isomerie zugelassen hätte, führte zu keinem Ziel.

Darstellung des

Dimethyl-phenyl-benzylammoniumbromids

(loc. cit.).

Ein Gemenge von reinstem Dimethylanilin und Benzylbromid erstarrt über Nacht im Vakuumexsikator zu einer farblosen, kristallinischen Masse. Diese wird zerrieben, auf dem Tonteller getrocknet und in heißem Aceton mit einem Zusatz von etwa 5% Alkohol gelöst. Unter Hinzufügen von etwas Äther beginnt das Salz in der Kälte in weißen Kristallen vom Zersetzungspunkt 150° rein auszufallen.

Tribenzylmethylammoniumjodid.

Tribenzylamin wird mit Dimethylsulfat versetzt und so lange erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Durch Kochen mit Wasser wird überschüssiges Dimethylsulfat zerstört. Danach wird die kalte, klare Lösung so lange mit einer Jodkaliumlösung versetzt, bis die Fällung beendet ist. Nach dem Filtrieren und vollkommenen Trocknen läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Äther das Salz in feinen, weißen Kristallen zur Abscheidung bringen.

Zersetzungspunkt 185°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Jodwasserstoffsaures Diäthylamin.

Silberweiße Blättchen vom Zersetzungspunkt 164°.

Jodwasserstoffsaures Tribenzylamin.

Weiße Kristalle vom Zersetzungspunkt 187—188°.

Versuchsanordnung der Messungen.

Die Drehwerte wurden mit einem Halbschattenpolarisationsapparat bestimmt, dessen Beobachtungsrohre mit Mänteln versehen waren, durch die Wasser von bestimmter Temperatur aus einem Thermostaten gepumpt werden konnte. Einige Schwierigkeiten bereitete die Lichtquelle, die besonders hell sein mußte, da in den meisten Fällen die Flüssigkeiten durch Zersetzungsprodukte stark gefärbt wurden. Schließlich wurde eine starke, elektrische Birne genommen unter Anwendung eines dünnen Lichtfilters in Form einer verdünnten Kaliumbichromatlösung. Dadurch ließ sich aber nicht vermeiden, daß die Genauigkeit der Ablesungen zeitweise etwas beeinträchtigt wurde, da in einigen Fällen Rotationsdispersion auftrat, die besonders bei großen Winkeln, d. h. bei hohen Konzentrationen und vor allem bei den Anfangswerten störte; die spezifischen Drehungen wurden auf die D-Linie bezogen.

An Stelle der absoluten Leitfähigkeit wurde, wie erwähnt, die Stromstärke mit Hilfe eines Präzisions-Milliampèremeters gemessen. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein Walden-Centnerschwersches, das sich in dem gleichen Thermostaten befand, aus dem das Wasser für die Polarisationsrohre entnommen wurde.

Lebenslauf.

Ich wurde am 7. Januar 1899 zu Essen als Sohn des Rechnungsrats Cyrus Uthe geboren. Von 1909 bis 1917 besuchte ich das städtische Realgymnasium dortselbst, wo ich 1919 das Zeugnis der Reife erhielt. Im Juni 1917 wurde ich zum Heeresdienst einberufen und im Dezember 1918 zur Zeit der Demobilmachung wieder entlassen. Die Wissenschaften der Chemie studierte ich auf den technischen Hochschulen zu Hannover und Darmstadt und auf der Universität zu Göttingen. Ich begann in Hannover im S.-S. 1919 und war in Darmstadt von Oktober 1919 bis zum August 1921, wo ich das Diplomvorexamen ablegte. In Göttingen studierte ich von September 1921 bis zum August 1922 und erhielt hier im Oktober 1922 das Verbandszeugniss.

Den hochverehrten Lehrern meiner Studienzeit gedenke ich stets in tiefster Dankbarkeit.

Hans Uthe.